

⑥1

Int. Cl.:

H 01 m 5/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥2

Deutsche Kl.: 21 k9, 5/04

⑩

Offenlegungsschrift 2108847

⑪

Aktenzeichen: P 21 08 847.1

⑫

Anmeldetag: 25. Februar 1971

⑬

Offenlegungstag: 30. September 1971

Ausstellungsriorität: —

⑯0 Unionspriorität

⑯2 Datum: 7. März 1970

⑯3 Land: Großbritannien

⑯1 Aktenzeichen: 11030-70

⑯4 Bezeichnung: Verfahren zum Aufbewahren von mindestens einer Metall/Sauerstoffzelle vor einem Gebrauch und Metall/Sauerstoffzelle

⑯6 Zusatz zu: —

⑯8 Ausscheidung aus: —

⑯7 Anmelder: Energy Conversion Ltd., London

Vertreter gem. § 16 PatG: Begrich, H., Dipl.-Ing.; Wasmeier, A., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8400 Regensburg

⑯2 Als Erfinder benannt: Tapping, Kenneth George, Basingstoke, Hampshire; Jones, Peter Christopher, Borgoed, Glamorgan (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2108847

PATENTANWALTE
DIPL.-ING. JANS BEGRICH · DIPL.-ING. ALFONS WASMEIER
REGENSBURG 3 · LESSINGSTRASSE 10

2108847

Patentanwälte Begrich · Wasmeier, 8400 Regensburg 3, Postfach 11

Telefon 0941 / 21986

Bayer. Staatsbank, Regensburg 507

Postscheck nro: München 89369

Telegramme: Begpatent Regensburg

An das
Deutsche Patentamt

8 München 2

Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

In der Antwort bitte angeben
Unser Zeichen

E/p 7074

Tag 22. Februar 1971
B/We

Energy Conversion Limited, Britannic House, Moor Lane, London,
E.C.2., England

Verfahren zum Aufbewahren von mindestens einer Metall/Sauerstoffzelle vor einem Gebrauch und Metall/Sauerstoffzelle.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufbewahren von mindestens einer Metall/Sauerstoffzelle bzw. Zellen, insbesondere auf das Lagern solcher Zellen oder Batterien aus Zellen vor einer Benutzung.

Bei den meisten Metall/Sauerstoffzellen, d.h. Zink/Luftzellen wird während der Aufbewahrung vor einer Benutzung durch Angriff der Zinkanode mit dem Elektrolyten, d.h. Kaliumhydroxydwasserstoff entwickelt. Sollte die Zelle nicht geschützt sein, so neigt das Wasser in der Elektrolytlösung zu einer Verdampfung und verringert die Lebensdauer der Zelle. Weiterhin ist es ratsam, das Eindringen von Kohlensäure in die Zelle zu vermeiden,

109840 / 1089

da die Sättigung an Kohlensäure verursacht und weiterhin die Leistung der Zelle verringert. Es hat sich jetzt herausgestellt, daß Sauerstoff, wenn er in die Zelle durch die Luftelektrode (Kathode) eintreten kann, in dem Elektrolyt gelöst wird und dazu neigt, die Zinkanode zu oxydieren, die Korrosion der Anode zu erhöhen und somit weiterhin die brauchbare Leistung der Zelle zu verringern.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird bei einem Aufbewahrungsverfahren von einer oder mehreren Metall/Sauerstoffzellen vor einem Gebrauch die Zelle oder die Zellen in einen im wesentlichen gasdichten Behälter gestellt, welcher den Durchtritt von Wasserstoff durch mindestens einen Teil des Behälters in mindestens einem bestimmten Betrag derart zuläßt, daß der Behälter während der beabsichtigten Lagerzeit nicht beschädigt wird, wobei der Behälter weiterhin so ausgeführt ist, daß Sauerstoff und Wasser an einem Durchtritt im wesentlichen verhindert werden.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist für eine Metall/Sauerstoffzelle oder - Batterie aus Zellen ein im wesentlichen gasdichter Behälter, Beutel, Umhüllung oder Ummantelung vorgesehen, welche wahlweise den Durchtritt eines bestimmten Betrages an Sauerstoff zuläßt.

Weiterhin enthält eine Metall/Sauerstoffzelle nach der Erfindung eine äußere Umhüllung, welche den Durchtritt von Wasserstoff in einem Ausmaß zuläßt, daß die Umhüllung durch die normale Entwicklung von Wasserstoff durch die Zelle nicht beschädigt wird, aber den Durchtritt von Sauerstoff, Kohlensäure oder Wasser in einem wesentlichen Ausmaß verhindert.

Auf der Zeichnung ist die Erfindung beispielsweise dargestellt.

Figur 1 zeigt schematisch in Ansicht einen starren Behälter mit einem Fenster.

Fig. 2 zeigt schematisch in Ansicht einen Behälter mit einem Austrittsventil.

Figur 3 zeigt schmatisch einen Beutel als Umhüllung für die Metall/Sauerstoffzelle oder Zellen.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 1 ist eine Metall/Sauerstoffzelle oder mehrerer solcher Zellen in einem gasdichten Behälter 2 vorgesehen, welcher mit einem Palladiumfenster 3 versehen ist, welches den Durchtritt von Wasserstoff aus dem Innenraum des Behälters zuläßt.

Bei einer weiteren Ausführungsform nach Fig. 2 ist die Metall/Sauerstoffzelle oder Zellen in einem gasdichten Behälter 2 vorgesehen, welcher mit einem Rückschlagventil 4 versehen ist, welches wahlweise den Durchtritt von Wasserstoff aus dem Innenraum des Behälters zuläßt.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 3 ist die Zelle oder sind die Zellen in einem Beutel 1 enthalten, oder sie sind mit einem Material umhüllt, welche den Durchtritt von genügend Wasserstoff zulassen, aber die Beschädigung der Umhüllung oder des Beutels verhindern, und Schutz gegen eine Wasserverdampfung und dem Zutritt von Sauerstoff oder Kohlensäure in die Zelle geben. Solch ein Material kann aus einer zusammengesetzten Folie, insbesondere Kunststofffolie oder zwei besonderen Schichten 5, 6 aus Polyäthyl n-terephthalat und Polyäthylen bestehen. Bei solch einer Anordnung ermöglicht das Polyäthylenterephthalat den Durchtritt von Wasserstoff ohne einen wesentlichen Durchtritt von Sauerstoff, verhindert aber nicht eine ^{Ver-}dampfung des Wassers. Polyäthylen andererseits ermöglicht den Durchtritt von Wasserstoff, verhindert aber im wesentlichen eine Wasserverdampfung, verhindert aber nicht ausreichend den Durchtritt an Sauerstoff, wenn sie ^{für} nicht eine/ein normale Verwendung nicht praktische Dicke aufweist.

Die verwendeten Dicken und Materialien hängt von dem Grad des

109840 / 1089

2108847

gewünschten Schutzes ab, und die folgende Beschreibung gibt Einzelheiten eines praktischen Beispiels für eine C-Zelle.

Gewicht von Zink	15g
für eine Diffusion zur Ver- fügung stehende Außenfläche	30 cm ²
Angenommener Leistungsverlust	10% pro Jahr.

Es wird als durchführbar angesehen, die Geschwindigkeit an Wasserstoffentwicklung auf einen Gegenwert von 5% Zinkverlust pro Jahr zu reduzieren. Deshalb wird der erlaubte Verlust an Zink durch Sauerstoffoxydation mit 5% pro Jahr angenommen, aber 10% Jahr gleichwertig für eine Wasserstoffverdampfung wird angenommen, daß sie einen Sicherheitsfaktor ergibt.

Es wird angenommen, daß die Atmosphäre außerhalb der Zellenumhüllung Umgebungsluft ist.

(das ist $P_{O_2} = 0.21$ at. und $P_{N_2} = 0.79$)

Wasserstoff

10% von dem Zink pro Jahr	= 0.046 Äquivalent pro Jahr
1 Äquivalent hat $H_2 = \frac{1}{2}$ mol	
somit erlaubte H_2 Entwicklungs- geschwindigkeit	= $0.023 \times 22.4 \times$ 10^3 cc pro Jahr
	= 515 cc pro Jahr

Es soll angenommen werden, daß der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Zelle Null ist. Innerhalb der Zelle ist Stickstoff im Gleichgewicht mit der Luft außerhalb, das ist $P_{N_2} = 0.79$ at. vorhanden. W nn somit d r G samtdruck inn rhalb der Zelle auf eine

109840 / 1089

at. begrenzt ist, beträgt der Wasserstoffpartialdruck 0.21 at. und das ist die maximale Antriebskraft, welche für ein Diffusion zur Verfügung steht.

Deshalb besteht für den Wasserstoff das Erfordernis, daß die Diffusionsgeschwindigkeit $> 515 \text{ cc. pro Jahr für } 30 \text{ cm}^2 \text{ Fläche}$ und 0.21 at. Partialdruckdifferenz sein soll.

$$\text{das ist } > 515 \times \frac{10^4}{30} \times \frac{1}{365} \times \frac{1}{0.21} \text{ cc. m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ at.}^{-1}$$

$$\text{das ist } > 2240 \text{ cc. m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ at.}^{-1}$$

(Zu bemerken ist, daß dieses annimmt, daß die Geschwindigkeit für das Jahr konstant ist)

Sauerstoff

5% von dem Zink pro Jahr ist 0.023 Äquivalent pro Jahr.

$$1 \text{ Äquivalent von Sauerstoff} = \frac{1}{4} \text{ mol}$$

somit muß die Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit sein

$$< \frac{0.023}{4} \times 22.4 \times 10^3 \text{ cc. pro Jahr.}$$

$$< 128 \text{ cc. pro Jahr}$$

für 30 cm^2 Fläche und 0.21 at. Partialdruckdifferenz

$$\text{d.h. } < 128 \times \frac{10^4}{30} \times \frac{1}{365} \times \frac{1}{0.21} \text{ cc. m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ at.}^{-1}$$

$$\text{d.h. } < 560 \text{ cc. m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ at.}^{-1}$$

Wasser (als Wasserdampf)

Der zulässige Wasserverlust wird angenommen als 2.5g/Jahr

$$\text{das ist } \frac{2.5}{30} \times \frac{10^4}{365} \text{ g.m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$$

109840 / 1089

2108847

E/p 7074

-6-

22.Febr. 71 B/We

Das Erfordernis ist deshalb

$< 2.3 \text{ g.m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ (kleiner 16% = 2.0 siehe unten)

Chemischer Wasserverlust

Von der Reaktion $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{ZnO}$

Chemischer Wasserverlust ist gleichwertig 515 ccs. von H_2 pro Jahr

$$= 18 \times \frac{515}{22.4 \times 10^3} = 0.41 \text{ g. pro Jahr}$$

das ist ungefähr 16% von dem Zulässigen.

Kohlensäure

Elektrolyt ist 8N KOH, das ist 8 Äquivalente/Liter.

Volumen in Batterie ist 7 ccs., das ist 5.6×10^{-2} Äquivalent.

Angenommen 1% pro Jahr Umwandlung zu Karbonat ist zulässig.

d.h. 5.6×10^{-4} Äquivalente umwandelbar pro Jahr.



das ist 2.8×10^{-4} Mol von CO_2 pro Jahr.

$2.8 \times 10^{-4} \times 22.4 \times 10^3$ ccs. pro Jahr.

$$\text{Angenommen } \Delta P_{\text{CO}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ at.}$$

Zulässige Diffusionsgeschwindigkeit

$$= \frac{2.8 \times 10^{-4} \times 22.4 \times 10^3 \times 10^4}{365 \times 30 \times 4 \times 10^{-4}} \\ \text{ccs. m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ at.}^{-1}$$

Das Erfordernis ist $< 1.43 \times 10^4$ ccs. $\text{m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ at.}^{-1}$.

109840/1089

Mögliche Materialien

Die folgenden Zahl n in Tabelle 1 waren für verschiedene Kunststofffilme bestimmt.

Alle Verhältnisse sind für 0.0025 cm dicke Filme.

Die Zahlen für H₂, O₂ und CO₂ sind in ccs.

m⁻² Tag⁻¹ at.⁻¹.

Die Zahlen für H₂O sind in g. m⁻² Tag⁻¹.

Tabelle 1

<u>Gefordert</u>	<u>Polyäthylen</u>	<u>Polyäthylen-Terephthalat</u>	<u>Saran</u>
H ₂ > 2240	30.000	1.550	35
O ₂ < 560	8.500	90	14
CO ₂ < 14.300	45.000	250	75
H ₂ O < 2.0			
30%RH	1.8 (25°C)		
90-95% RH	10 (40°C)	30 (40°C)	11 (40°C)

Die Wasserverhältnisse beziehen sich auf den Zustand, relative Feuchtigkeit (R.H.) wie angegeben auf einer Seite bei vollkommen trockener Luft auf der anderen.

Bei 20°C sind 30% R.H. gleichwertig 5 mm Hg Wasserdampfdruck. Dies würde im Gleichgewicht mit 42,6 KOH bei 20°C sein.

109840 / 1089

2108847

Für diese Verhältnisse (das ist 5 mm HG Teildruckdifferenz)
 $1 \text{ g.m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} = 18.800 \text{ cc. m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ at.}^{-1}$.

In der Tabelle 2 unten sind die oben angegebenen Zahlen in Ausdrücken der Dicke in Tausendstel eines inches umgeformt, dieses würde durch die erforderliche Geschwindigkeit bzw. das erforderliche Verhältnis an Wasserstoff zusammen mit den Strömungsgeschwindigkeiten für die Dicken von O_2 , CO_2 und H_2O möglich. (Einheiten wie vorher).

Tabelle 2

Gefordert	Polyäthylen	Polyäthylen-Terephthalat	Saran	Schicht Polyäthylen 5/ ₁₀₀₀ Polyäthylen Terephthalat 0.5 Tausendstel
Dicken	13.4	0.69	0.016	
$H_2 > 2240$	2240	2240	2240	3100
$O_2 < 560$	634	130	875	180
$CO_2 < 14.300$	3.360	362	4.700	500
$H_2O < 2.0$				
	30% RH 0.13			0.36
	90-95% 0.75	43.5	690	2.0
	RH			

Daraus ist zu ersehen, daß 13.4 Tausendstel Polyäthylen allen Erfordernissen mit Ausnahme für O_2 (es kommt aber sehr nahe) gerecht zu werden scheinen, daß 0.69 Tausendstel Polyäthylen-Terephthalat mit Ausnahme für Wasser in Ordnung ist, daß Saran an O_2 und Wasser versagt und unpraktisch dünn sein müßte, um den Wasserstoff aufzunehmen. Die letzte Spalte ergibt die

109840 / 1089

berechneten Zahl n für in Schichtung von 5 Tausendstel Polyäthylen und $\frac{1}{2}$ Tausendstel Polyäthylen-Terephthalat, was anzeigt, daß dieses den Erfordernissen entspricht würde.

Obgleich diese Zahlen für ein bestimmtes Beispiel von Zellgrößen gegeben worden sind, ist klar ersichtlich, wie das erforderliche Umhüllungsmaterial für andere Zellengrößen oder vollständige Zellenbatterien zu bestimmen wäre.

109840/1089

Patentanspruch

1. Verfahren zum Aufbewahren von mindestens einer Metall/Sauerstoffzelle vor einem Gebrauch, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle in einem im wesentlichen gasdichten Behälter gestellt wird, welcher durch mindestens einen Teil in mindestens einem solchen Ausmaß den Durchtritt von Wasserstoff ermöglicht, daß er während der beabsichtigten Aufbewahrungszeit nicht beschädigt wird, er aber so ausgeführt ist, daß Sauerstoff und Wasser an einem Durchtritt gehindert werden.
2. Metall/Sauerstoffzelle zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem im allgemeinen gasdichten Behälter wie Umhüllung, Ummantelung oder Beutel versehen ist, welcher eine Durchlässigkeit für einen bestimmten Betrag an Wasserstoff aufweist.
3. Metall/Sauerstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (2) einen starren Aufbau mit einem Rückschlagventil (4) für den Durchtritt von aus dem Behälter (2) auszustoßendem Wasserstoff aufweist.
4. Metall/Sauerstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (2) mit einem Palladiumfenster (3) versehen ist.
5. Metall/Sauerstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (1) aus einer geschichteten Folie (1) aus einer Schicht (5) Polyäthylen und einer Schicht (6) Polyäthyl n-terephthalat besteht.

109840 / 1089

E/p 7074

11

2108847
22.2.71 B/We

6. Metall/Sauerstoffzelle nach Anspruch 1 oder einem der folgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle aus einer C-Formatzelle besteht, die Polyäthylen schicht eine Dicke von zwischen $\frac{12,5}{1000}$ und $\frac{32,5}{1000}$ cm (5-13 Tausendstel inch) und die Polyäthylen-Terephthalatschicht eine Dicke in der Größenordnung von $\frac{1,25}{1000}$ cm (1/2 Tausendstel inch) hat.

109840 / 1089

12

Leerseite

21 K 9 5-04 AT: 25.02.1971 OT: 30.09.1971

2108847

Fig 1

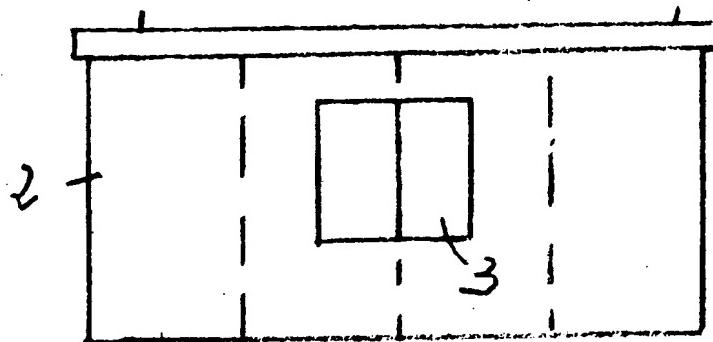


Fig 2

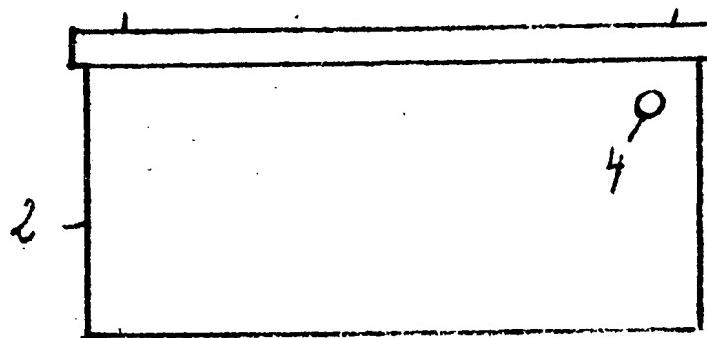
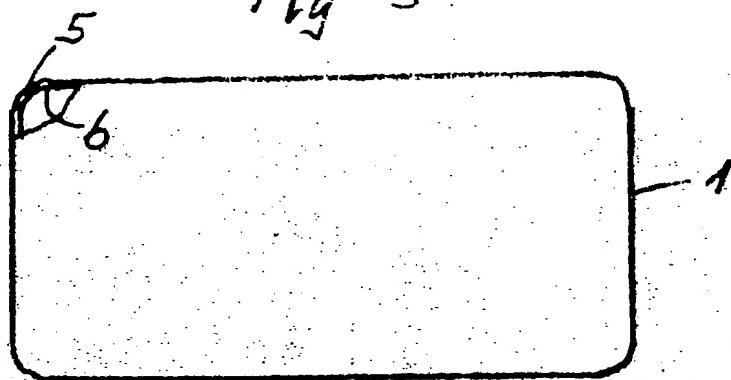


Fig 3



109840 / 1089